

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-199702
(43)Date of publication of application : 12.11.1984

(51)Int.Cl. C08C 19/22

(21)Application number : 58-074696 (71)Applicant : KURARAY CO LTD
(22)Date of filing : 26.04.1983 (72)Inventor : KONO NAOTAKE
TAKAMATSU HIDEO

(54) MODIFIED LOW-MOLECULAR-WEIGHT DIENE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled polymer useful for treating the surface of an inorganic filler such as CaCO₃, etc. for solid rubber to improve its reinforcing effect, by linking partially a carboxyl group contained in the polymer to an alkanol containing an N atom in the form of a tertiary amine.

CONSTITUTION: For example, maleic anhydride, etc. is added to a low-molecular-weight polymer such as polybutadiene, etc. by a conventional procedure, to give a low-molecular-weight diene polymer containing 2W40mol% carboxyl group based on a monomer constituting a main chain, this polymer is reacted with a primary amine or secondary amine capable of containing an N atom in the form of a tertiary amine, or an alkanol containing an N atom in the form of a tertiary amine, to give the desired polymer having 1,000W120,000mol.wt., wherein 5W90wt% carboxyl group is linked to the primary amine or the secondary amine through amide bond, or linked to the alkanol through ester bond.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—199702

⑥ Int. Cl.³
C 08 C 19/22

識別記号

厅内整理番号
7308—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

④ 変性低分子量ジエン系重合体

23

② 特願 昭58—74696

⑭ 発明者 高松秀雄

② 出願 昭58(1983)4月26日

茨城県鹿島郡波崎町太田98

② 発明者 港野尚武

⑮ 出願人 株式会社クラレ

茨城県鹿島郡神栖町知手3406—

倉敷市酒津1621番地

⑯ 代理人 弁理士 本多堅

明細書

1. 発明の名称

変性低分子量ジエン系重合体

2. 特許請求の範囲

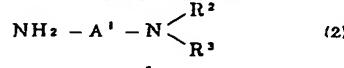
1. 主鎖を構成する単量体に基づき 2 ~ 40 モル% のカルボキシル基を含有する分子量 1,000 ~ 12,000 の低分子量ジエン系重合体であつて、該カルボキシル基の 5 ~ 90 % が第 3 アミンの形の窒素原子を有していてもよい第 1 アミンもしくは第 2 アミンとアミド結合を形成しているか、または第 3 アミンの形の窒素原子を有するアルカノールとエステル結合を形成している変性低分子量ジエン系重合体。

2. 第 1 アミンが下記一般式(1)



(式(1)中、R¹は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表わす)で示されるアミンである特許請求の範囲第 1 項記載の変性低分子量ジエン系重合体。

3. 第 1 アミンが下記一般式(2)



-1-

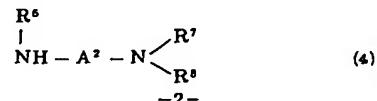
(式(2)中、A¹は酸素原子で炭素-炭素連鎖が中断されてもよい炭素数 1 ~ 12 の炭化水素鎖を表わし、R²およびR³は同一または異なり、それぞれ炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表わすか、またはこれらが結合している窒素原子と一緒になつてビペリジノ、ビペラジノ、モルホリノもしくはピロリジノ基の構成員であることを表わす)で示される第 3 アミンの形の窒素原子を有する第 1 アミンである特許請求の範囲第 1 項記載の変性低分子量ジエン系重合体。

4. 第 2 アミンが下記一般式(3)



(式(3)中、R⁴およびR⁵は同一または異なりそれぞれ炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表わす)で示されるアミンである特許請求の範囲第 1 項記載の変性低分子量ジエン系重合体。

5. 第 2 アミンが下記一般式(4)

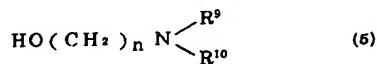


-2-

(式(4)中、 A^2 は酸素原子で炭素-炭素連鎖が中断されていてもよい炭素数1~12の炭化水素鎖を表わし、 R^6 は炭素数1~20の炭化水素基を表わし、 R^7 および R^8 は同一または異なりそれぞれ炭素数1~12の炭化水素基を表わすか、またはこれらが結合している窒素原子と一緒にになつてビペリジノ、ビペラジノ、モルホリノもしくはピロリジノ基の構成員であることを表わす)で示される第3アミンの形の窒素原子を有する第2アミンである特許請求の範囲第1項記載の変性低分子量ジエン系重合体。

6. 第3アミンの形の窒素原子を有していてもよい第1アミンが2個のカルボキシル基と同時にアミド結合を形成している特許請求の範囲第1項記載の変性低分子量ジエン系重合体。

7. 第3アミンの形の窒素原子を有するアルカノールが下記一般式(5)



(式(5)中、 R^9 および R^{10} は同一または異なり、

-3-

本発明による変性低分子量ジエン系重合体は、主鎖を構成する単量体に基づき2~40モル%のカルボキシル基を含有する分子量1,000~120,000のジエン系重合体であつて、かつ該カルボキシル基の5~90%が第3アミンの形の窒素原子を有していてもよい第1アミンもしくは第2アミンとアミド結合を形成しているか、または第3アミンの形の窒素原子を有するアルコールとエステル結合を形成しているものであつて、固形ゴム用の無機充填剤特に炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウムの表面処理に適したものである。すなわち本発明の変性低分子量ジエン系重合体はかかる無機充填剤の表面処理剤として、その補強性を顕著に改善するものである。

ゴム工業やプラスチックス工業では、古くからその補強用充填剤としてカーボンブラックが大量に使用されている。しかしながら、昨今の原油の厳しい供給状況から、カーボンブラックは価格的に、そして量的に先行き不安材料が多い。またカーボンブラックは、黒色のために白色系や明色カ

それぞれ炭素数1~15の炭化水素基を表わすか、またはこれらが結合している窒素原子と一緒にになつてビペリジノ、ビペラジノ、モルホリノもしくはピロリジノ基の構成員であることを表わし、nは1~20の数を表わす)で示されるものである特許請求の範囲第1項記載の変性低分子量ジエン系重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は変性低分子量ジエン系重合体に関する。

液状ポリイソブレンのような低分子量ジエン系重合体をマレイン酸もしくは無水マレイン酸で変性することは公知である。たとえば特開昭55-133402号公報には無水マレイン酸を含水率0.5%以下の液状ポリイソブレンに反応させること、および得られた変性ゴムは、極性ポリマーとの相溶性にすぐれる、種々の架橋剤で架橋が可能である、ジエン系固形ゴムとブレンド使用することによりその粘着性、接着性を改善できる等の性質を有する旨、記載されている。

-4-

ラー系の製品の充填剤としては使用できず、作業環境の面でも好ましくない。白色系充填剤の中では、ホワイトカーボンと称されている微粉シリカがモジユラスや強度等の力学的性質において補強性にすぐれるが、反面、微粉シリカの使用はゴムの未加硫時における流動加工性を悪くするし、また加硫物のセットが大きい等の問題をも生ずる。

一方、炭酸カルシウムは、国内で多量に産出しうる、比較的安価な充填剤ではあるものの、その補強性が低いために使用範囲は限定されており、補強剤としてよりはむしろ增量剤として用いられている場合が多い。

従来から、炭酸カルシウムの補強性を向上させる目的で、脂肪酸や樹脂酸で炭酸カルシウムの表面を処理することも行なわれているが、その補強性について必ずしも十二分には満足しうるものではない。また、炭酸カルシウムの表面処理剤として、従来の脂肪酸や樹脂酸のかわりに、特定の構造を有する有機重合体を用いることにより、高いレベルの補強性を有する炭酸カルシウムを得上

-6-

-6-

うとする試みが、特開昭47-32050号、同51-101049号、同51-142052号および同51-53-147743号公報で提案されているが、これ等の表面処理剤はそれなりの効果を有しており、従来の脂肪酸や樹脂酸に比べるとその補強性は改善されるものの、要求性能が多様化し、厳しくなっている昨今、その効果は必ずしも十分とはいえない。

一方、例えば特公昭55-40623号公報において提示されているように、ゴムの分子構造を改質することにより、炭酸カルシウム等の白色充填剤との相互作用を大きくし、ゴム物性を向上せしめる技術については公知であるが、かかる技術は、確かに改質されたゴム側からみれば、炭酸カルシウム以外の白色充填剤にも適用できるという長所はあるものの、反面、充填剤である炭酸カルシウム側からみれば、改質されたゴムのみにしか適用できないという短所があつた。

本発明の変性低分子量ジエン系重合体は、粉末状無機充填剤とくに炭酸カルシウムおよび炭酸マ

-7-

法により配位アニオン重合、アニオン重合、ラジカル重合等の手段で重合するか、または天然ゴムの如き圓形ゴムを解重合することにより得られる。

かかる低分子量ジエン系重合体の分子量が小さ過ぎると、本発明でいう変性低分子量ジエン系重合体にして無機充填剤の表面処理に用いても、処理された無機充填剤の補強性の改善効果が小さいし、また分子量が大き過ぎると粘度が高くなるために変性するための反応が困難となるばかりでなく、変性したものを無機充填剤の表面処理に用いてもその作業効率が低下し、ひいては得られる表面処理無機充填剤の補強性の改善効果が低下する。したがつて、低分子量ジエン系重合体の分子量は1,000~120,000とりわけ3,000~80,000の範囲にあるのが好ましい。また、低分子量ジエン系重合体のビニル結合量が多過ぎると、変性する反応の際に増粘、ゲル化が起りやすく、変性反応 자체が煩雑となるばかりでなく、得られた変性低分子量ジエン系重合体を無機充填剤の表面処理に供した場合、処理効率も低下してくる。したがつて低

-9-

グネシウムの粒子表面に適用した場合、これらの充填剤の固形ゴムに対する補強性を顕著に改善するものである。したがつて本発明によれば、主鎖を構成する単量体に基づき2~40モル%のカルボキシル基を含有する分子量1,000~120,000の低分子量ジエン系重合体であつて、該カルボキシル基の5~90%が第3アミンの形の窒素原子を有していてもよい第1アミンもしくは第2アミンとアミド結合を形成しているか、または第3アミンの形の窒素原子を有するアルカノールとエステル結合を形成している変性低分子量ジエン系重合体よりなる無機充填剤の処理剤、および該処理剤で表面処理された無機充填剤を配合したゴム組成物が提供される。

本発明において低分子量ジエン系重合体とは、ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジエンを単量体成分として、さらにはそれに共重合可能な不飽和化合物を共単量体成分として含有する重合体であり、このような重合体は、単量体成分を、さらには共単量体成分とともに常

-8-

分子量ジエン系重合体のビニル結合量は35%以下、とりわけ25%以下であるのが好ましい。なお、変性反応時の増粘、ゲル化を抑えるため、低分子量ジエン系重合体の構成には十分留意する必要があり、例えばブタジエンや1,3-ペンタジエンを用いる場合にはゲル化しにくいミクロ構造を有する重合体を選択するのが望ましい。

本発明において、主鎖を構成する単量体に基づき2~40モル%のカルボキシル基を有する低分子量ジエン系重合体とは、上記の如き通常のジエン系重合体の主鎖炭素原子上の水素原子の一部がカルボキシル基で直接置換されているか、もしくは炭素数1~5のアルキレン基を介してカルボキシル基で置換されている構造を有し、かつ重合して主鎖を形成している単量体成分に基づき2~40モル%好ましくは5~25モル%のカルボキシル基含有率のものをいう。ここでカルボキシル基とは酸無水物基をも包含する用語であり、含有率は酸無水物基1個をカルボキシル基2個に換算して表示するものとする。該重合体の分子量が小さ過

-10-

-7-

ぎると無機充填剤の補強性の改善効果が乏しく、また分子量が大き過ぎると無機充填剤の表面処理のための作業効率が低下し、ひいては充填剤の補強性の改善効果が低下する。

本発明において、無機充填剤の補強性改善に関して特に重要なことは、上記のカルボキシル基を有する低分子量ジエン系重合体に含有されているカルボキシル基の5～90%、好ましくは10～70%が第3アミン窒素を有していてもよい第1アミンもしくは第2アミンとアミド結合を形成しているか、または第3アミン窒素を有するアルカノールとエステル結合を形成していることである。かかる結合は、カルボキシル基に対してアミンまたはアルコールを反応させることによつて形成するのが実際的であるが、結果として該結合を有するジエン系重合体が得られる限り、本発明では形成手段は特に限定されない。またアミド結合は、第1アミンが2個のカルボキシル基と同時にアミド結合を形成した形のイミド結合をも包含するものである。

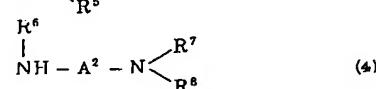
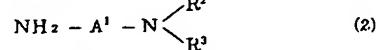
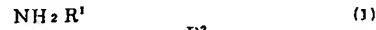
-11-

これらが結合している窒素原子と一緒にになつてビペリジノ基、ビペラジノ基、モルホリノ基もしくはビロリジノ基の構成員であることを表わす。これらのアミンのうち、式(1)および(8)で示される第1アミンおよび第2アミンよりも、式(2)および(4)で示される第3アミンの形の窒素原子を有する第1アミンおよび第2アミンが、無機充填剤の補強性改善の点で一層好ましい。本発明において使用されるアミンを以下に例示する。

(ジメチルアミノ)エチルアミン、(ジエチルアミノ)エチルアミン、(ジメチルアミノ)プロビルアミン、(ジエチルアミノ)プロビルアミン、(ジ-1-プロビルアミノ)プロビルアミン、(ジブチルアミノ)プロビルアミン、(ジメチルアミノ)エトキシエチルアミン、ビロリジノエチルアミン、ビロリジノプロビルアミン、ビペリジノエチルアミン、ビペリジノプロビルアミン、モルホリノエチルアミン、モルホリノプロビルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロビルアミン、ジブチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、

-13-

本発明において好適なアミンとして言及しうる第3アミンの形の窒素原子を有していてもよい第1アミンおよび第2アミンは下記一般式(1)、(2)、(3)および(4)で示される。

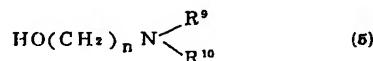


上記式(1)、(2)、(3)および(4)において A^1 および A^2 は酸素原子で炭素-炭素連鎖が中断されてもよい炭素数1～12、好ましくは1～8の炭化水素鎖、とくに好ましくは炭素数1～6アルキレン基であり、 R^1 および R^6 は炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、とくに好ましくは炭素数1～6のアルキル基を表わし、 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 および R^7 と R^8 は相互に同一または異なり、それぞれ炭素数1～12、好ましくは1～8の炭化水素基、とくに好ましくは炭素数1～6のアルキル基を表わすか、またはそ

-12-

プロビルアミン。

第3アミンの形の窒素原子を有するアルカノールとして本発明において好適なものは下記一般式(5)で示されるものである。



式(5)中 R^9 および R^{10} は同一または異なり、それぞれ炭素数1～15好ましくは1～10の炭化水素基とくに好ましくは炭素数1～6のアルキル基を表わすか、またはこれらが結合している窒素原子と一緒にになつてビペリジノ、ビペラジノ、モルホリノもしくはビロリジノ基の構成員であることを表わし、 n は1～20好ましくは1～6の数を表わす。本発明が使用可能なアルカノールの例としては次のものを挙げることができる。

(ジメチルアミノ)エチルアルコール、(ジエチルアミノ)エチルアルコール、(ジメチルアミノ)プロビルアルコール、(ジエチルアミノ)プロビルアルコール、ビロリジノエチルアルコール、ビロリジノプロビルアルコール、ビペリ

-14-

ジノエチルアルコール、ビペリジノプロピルアルコール、モルホリノエチルアルコール、モルホリノプロピルアルコール、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-ヒドロキシプロパン。

前述したように、上記アミン類もしくはアルカノールとカルボキシル基とが反応した形のアミド結合もしくはエステル結合が所定量存在する低分子量ジエン系重合体が結果として得られる限り、本発明の変性重合体はどのような方法で製造されてもよいが、代表的な製造法について説明すれば次のとおりである。

カルボキシル基を有する低分子量ジエン系重合体は、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、チオクリコール酸等を常法により、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリベンタジエン、イソブレン-ブタジエン共重合体、イソブレン-ステレン共重合体、イソブレン-アクリロニトリル共重合体、イソブレン-ベンタジエン共重合体、ブタジエン-ステレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブ

酸構造となるが、第1アミンによるアミドカルボン酸は、さらに高温で処理し、脱水反応すれば閉環しイミド環に変換する。低分子量ジエン系重合体に付加したカルボキシル基と第1アミンまたは第2アミンとを反応させる際に、その温度が比較的低温であり穏やかな場合は酸とアミンとの結合力はイオン結合のために弱く、容易に加水分解されてしまう。したがつて、この反応の際には、例えば比較的温度の高い条件で反応させ、酸とアミンとの間で脱水反応を十分おこさしめ、目的とするアミド構造を形成させる必要がある。形成されるアミド結合またはエステル結合の量は反応させる第1アミン、第2アミンまたはアルカノールの量によつてコントロールするのが実際的である。

本発明の変性低分子量ジエン系重合体を製造する方法としては、第3アミンの形で窒素原子を有していてもよい第1アミンもしくは第2アミンと α 、 β -不飽和カルボン酸とのアミド化生成物、または第3アミンの形で窒素原子を有するアルカノールと α 、 β -不飽和カルボン酸とのエステル

テレン-イソブレン共重合体またはエチレン-ブロピレン-ジエン共重合体等の低分子量重合体に付加することにより調製される。また、ブタジエン、イソブレンまたは1,3-ベンタジエン等の共役ジエン単體とアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸等のカルボキシル基を有する単體、すなわち α 、 β -不飽和モノまたはジカルボン酸単體とを共重合することによつても製造することができる。カルボキシル基の含有量は、反応成分の量および/または反応条件によつて容易に調節しうる。得られたカルボキシル基含有低分子量ジエン系重合体に前記の第1アミン、第2アミンもしくはアルカノールを反応させることにより本発明の変性低分子量重合体が得られる。反応は常温でなされる場合もあるが、一般には40~220°Cに加熱して行なわれる。必要ならば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の有機溶媒が使用される。無水マレイン酸を付加した低分子量ジエン系重合体と一般式(1)または(8)で示される第1アミンを反応させると、アミドカルボン

化生成物を、直接低分子量ジエン系重合体に付加させる方法がある。その際、カルボキシル基を有する化合物をも付加させる必要があれば、またカルボキシル基を有する化合物を付加させた方がよい場合には、前記アミド化生成物もしくはエステル化生成物に加えて、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸もしくはマレイン酸モノエステル等の α 、 β -不飽和カルボン酸を共に付加させる手段がとられる。前記アミド化生成物とは、前記一般式(1)~(4)で示されるアミンとアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸もしくはマレイン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸とのアミド化による反応生成物で、好ましく使用される例としては、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドもしくはN,N-ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド、N-ジメチルマレアミド酸、N-ジエチルマレアミド酸、N(N',N'-ジメチルアミノ)エチルマレアミド酸、N(N',N'-ジメチルアミノ)プロピルマレアミド酸、N(N',N'-ジエチルアミ

ノ) エチルマレアミド酸もしくは $N(N', N'-ジイソプロピルアミノ)エチルマレアミド酸$ 等のマレアミド酸、または $N(N', N'-ジメチルアミノ)エチルマレイミド$ 、 $N(N', N'-ジエチルアミノ)エチルマレイミド$ 、 $N(N', N'-ジイソプロピルアミノ)エチルマレイミド$ 、 $N(N', N'-ジメチルアミノ)プロピルマレイミド$ もしくは $N(N', N'-ジエチルアミノ)プロピルマレイミド$ 等が挙げられる。またエステル化生成物とは、前記一般式(5)で示されるアルカノールとアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸もしくはマレイン酸とのエステル化による反応生成物で、その例としては $N, N'-ジメチルアミノエチルアクリレート$ 、 $N, N'-ジエチルアミノエチルアクリレート$ 、 $N, N'-ジメチルアミノプロピルアクリレート$ 、 $N, N'-ジエチルアミノプロピルアクリレート$ 、 $N, N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート$ 、 $N, N'-ジメチルアミノプロピルメタクリレート$ もしくは $N, N'-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート$ 等の(メタ)アクリレートが挙げられる。これら

-19-

発明の変性低分子量ジエン系重合体が得られる。ここで用いる第3アミンの形で窒素原子を有していてもよい不飽和カルボン酸のアミド化生成物またはエステル化生成物は前述したとおりのものでよいが、なかでも第3アミンの形で窒素原子を有する(メタ)アクリアミドもしくは(メタ)アクリルレートが好ましく用いられる。共重合するにあたつては、必要に応じて α, β -不飽和カルボン酸を共重合成分として用いてもよい。このような共重合は、単体成分が官能基を有するのでその成分の導入量の制御の難易度からみてラジカル重合法が好ましい。

こうして得られた変性低分子量ジエン系重合体は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、クレー、ケルク、シリカ、マイカ、硫酸バリウム、硫酸カルシウムまたは硫酸アルミニウム等の無機充填剤の補強性を改善するのに極めて有用である。前記重合体を用いる無機充填剤の処理および処理された充填剤の固体ゴムへの配合について、以下に説明する。

-21-

の、第3アミンの形で窒素原子を有していてもよい不飽和カルボン酸のアミド化生成物またはエステル化生成物のなかでも、第3アミンの形で窒素原子を有しているマレアミド酸またはマレイミドが好ましく使用される。これらのマミド化生成物またはエステル化生成物の低分子量ジエン系重合体への付加反応は、不飽和カルボン酸またはその誘導体の低分子量ジエン系重合体への付加反応と同様に行なうことができる。溶媒またはラジカル触媒は用いても用いたくともよく、60~230°Cに加熱反応することにより付加反応が行なわれる。反応の際にはゲル化防止剤が使用される場合があるが、反応時の増粘、ゲル化を抑えることを考慮すると、反応に供される低分子量ジエン系重合体としては、イソブレン系重合体が好ましい。

また、ブタジエン、イソブレンまたは1,3-ベンタジエン等の共役ジエン単量体を重合する際に■■第3アミンの形で窒素原子を有していてもよい不飽和カルボン酸のアミド化生成物またはエステル化生成物を共重合させることによつても、本

-20-

変性低分子量ジエン系重合体は、そのまま、または水、有機溶剤もしくは有機溶剤/水の混合溶媒に溶解または分散せしめた状態で無機充填剤の表面処理に供してもよいが、無機充填剤の表面処理の効率の面から、前記の変性低分子量ジエン系重合体中に含まれているカルボキシル基や酸無水基の一部または全量が塩基性化合物により中和しているのが好ましい。ここで塩基性化合物とは、低分子量ジエン系重合体中のカルボン酸と中和反応し、イオン結合を形成しうる化合物であり、具体的なものとしては水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の1価のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、ジアルキルアミン、ローブチルアミン等の1価のアミンが挙げられる。この中和反応は、水媒体中、有機溶剤媒体中、または水/有機溶剤混合溶媒中で行なわれる。ここで使用される有機媒の例としては、酢酸ブチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエーテル-3-メトキシブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサ

-10-

-22-

ン、メチルイソプロブルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、キシレンまたはトルエンが挙げられる。有機溶剤の使用は、後処理の点で問題を生じる場合があるので水媒体中の処理が最も好ましい。この場合、水中での分散性の点から中和反応前の変性低分子量ジエン系重合体は8モル%以上カルボキシル基を含有しているのが望まれる。中和反応は必ずしも付加しているカルボキシル基または酸無水基の全部に対して実施する必要はないが、カルボキシル基換算で(酸無水物基1個はカルボキシル基2個で計算する)、少くとも10%、より好ましくは50%以上が中和されるよう実施するのがよい。

本発明の変性低分子量ジエン系重合体は、特に炭酸カルシウムの表面処理に用いられた場合に好ましい結果を与えるので、炭酸カルシウムの表面処理について以下説明する。

一般に、粒子径の小さい炭酸カルシウムは、例えば「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社、昭和45年8月10日発行)第

-23-

は分散液の状態で添加するより、水溶液または水分散液の状態で添加する方が好ましい。なお、本発明の低分子量ジエン系重合体を用いる炭酸カルシウムの表面処理においては、従来から表面処理剤として使用されている脂肪酸や樹脂酸、さらには、各種界面活性剤、リグニン、シラン化合物、有機チタノート、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース等の水溶性重合体、単にカルボキシル基のみを官能基として有する低分子量ジエン系重合体、単にアミノ基のみを官能基として有する低分子量ジエン系重合体が併用されていてもよい。このような表面処理は炭酸マグネシウムの表面処理にも適用できる。

このようにして得られた変性低分子量ジエン系重合体による表面処理炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウムは、一般平均 $0.001\sim 50\mu$ の粒子径を有している。極度に微粉になると充てん剤としての取扱い作業性で問題となる場合があるし、また粒子径が大きい補強性は低くなつてくるので、炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウムの粒子径

-25-

589頁に記載されているように、石灰石を焼成して得られた生石灰に水を加えて水酸化カルシウムスラリーとし、該スラリーに炭酸ガスを接触させることにより、微粒子状の炭酸カルシウムとして析出させ、それを乾燥することに得られるが、本発明の変性低分子量ジエン系重合体を表面処理剤として使用する場合には、変性低分子量ジエン系重合体の添加は、炭酸ガスを吹込む直前でも、炭酸ガスの吹込みと同時でもよいし、炭酸ガスの吹込んだ直後であつてもよい。場合によつては、炭酸ガスの吹込みと変性低分子量ジエン系ゴムの添加とを数回にわけて交互に繰り返すという方法をとつてもよい。典型的な例としては、炭酸ガスが水酸化カルシウムスラリーに吹込んだ後、変性低分子量ジエン系重合体を添加し、よく攪拌混合後、さらに炭酸ガスが吹込み、続いて次の脱水・乾燥工程に供する方法が挙げられる。この際、変性低分子量ジエン系重合体は、表面処理の効率の点および排水の後処理の点から考えれば、有機溶剤または有機溶剤/水混合溶媒を用いた溶液また

-24-

としては、 $0.005\sim 5\mu$ がより好ましい。他の無機充填剤の場合もほぼ同様である。

変性低分子量ジエン系重合体による表面処理無機充填剤、特に炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウム(粒子)において前記重合体は一般に無機充填剤100重量部に対して0.5~20重量部付着される。変性低分子量ジエン系重合体の付着量が少な過ぎると、無機充填剤の補強効果が小さいし、一方付着量が多過ぎると均一な微粒子の炭酸カルシウムが得られにくくなるし、充填剤として使用した場合にかえつて物性上で問題がでてくるし、無機充填剤のコスト上昇をまねき、工業的技術としての意義が小さくなる。これらを考慮すると、変性低分子量ジエン系重合体の付着量は、無機充填剤100重量部に対して0.5~10重量部の範囲が好ましい。

このような、変性低分子量ジエン系重合体で表面処理された無機充填剤、特に炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウムは、天然ゴム、合成ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、ポリベンタ

-26-

ジエンゴム、イソブレン-ブタジエン共重合ゴム、ステレン-ジエン(ブタジエンまたはイソブレン)共重合ゴム、アクリロニトリル-ジエン(ブタジエンまたはイソブレン)共重合ゴム、クロロブレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム等のジエン系ゴムまたはそれらの混合物、エチレン-アクリル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のエチレン系ゴムまたはそれらの混合物の補強性充填剤として使用した場合に補強効果が大きいので、極めて有用である。もちろん、ポリウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ポリエステルゴム、エビクロロヒドリンゴム等の前記以外のゴムにも適用できることはいうまでもない。ゴム配合の場合には、ゴムに本発明の変性低分子量ジエン系ゴムで表面処理した無機充填剤以外に、イオウ、バーオキサイドまたはキノンオキシム等の加硫剤、加硫促進剤、ステアリン酸、酸化亜鉛、老化防止剤、可塑剤等のゴム配合薬品が適宜添加される。また必要に応じて未処理の光てん剤(例えば、カ

-27-

ステックスに適用した場合、その接着性、塗装性さらには印刷特性の改善に効果があり、有用である。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によつて何ら限定されるものではない。

以下余白

ーボンブラック、シリカ、クレー、マイカ)や従来の表面処理充てん剤を添加してもよい。かかるゴム配合において、本発明の変性低分子量ジエン系重合体を用いて表面処理した無機充填剤、特に炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムは、通常、ゴム100重量部に対して5~500重量部、補強性発現効果等を考慮すれば20~300重量部の割合で使用される。このようにして得られるゴム配合物はニーダー、ロールミル、バンパリーミキサー、押出機などで混合され、加硫成形され、タイヤ、ベルト、ゴムロール、防振材、ゴムホース、各種工業用品さらには履物等のゴム製品に用いられる。

なお、本発明の変性低分子量ジエン系重合体を用いて表面処理した無機充填剤は、ポリ塩化ビニル、ポリステレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-アクリル-ブタジエン共重合体、ポリアクリレート等のプラスチック(熱可塑性樹脂)の補強性充填剤としても有用である。またポリエチレンやポリプロピレン等の無極性のプラ

-28-

実施例1および比較例1、2

数平均分子量が13,000で、ビニル結合量10%である低分子量ポリイソブレンに無水マレイン酸(以下、MANと略記する)を180°Cで反応させることにより、MANが1.8モル%付加した低分子量ポリイソブレン(LMP-A)を得た。なお、このMAN変性低分子量ポリイソブレンのMANの付加量は適定法による酸価の測定により求めた。次いで付加したMANと当モル量の(ジエチルアミノ)エチルアミンを添加し、100°Cで反応させた。反応生成物の赤外線スペクトルを測定すると、アミンを添加する前に存在していた酸無水物基に基づく1790および1865cm⁻¹付近の吸収が、アミンを添加し反応した後では全く消失し、新たに1700cm⁻¹にアミドカルボン酸に基づく吸収が現われており、前記アミンがほぼ100%反応したことが認められた。すなわち、前記アミンを反応させることによりN(N',N'-ジエチルアミノ)エチルマレアミド酸(以下、MA(Mと略記す)が1.8モル%付加した変性低分子量ポリイソブレン

-29-

-12-

-30-

(LMP-B) が得られていることが判つた。

次に、前記の $N(N',N'-ジエチルアミノ)$ エチルマレアミド酸変性低分子量ポリイソブレンを水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、完全に中和し、10重量%の水溶液を調製した。

生石灰に水を添加して調製した15重量%の水酸化カルシウムスラリーに炭酸ガスを吸込み、炭酸カルシウムの生成がはじまると同時に上記の $N(N',N'-ジエチルアミノ)$ エチルマレアミド酸変性低分子量ポリイソブレンの水酸化ナトリウム水溶液を、炭酸カルシウム100重量部に対して低分子量ポリイソブレンが四分部で5重量部になるよう添加し、攪拌混合下に混合液のpHが9.0になるまで炭酸ガスを吹込み続けた。次いで炭酸カルシウムの分散体を脱水し、乾燥して粒子径0.04～0.1μのMAN変性低分子量ポリイソブレンによる表面処理炭酸カルシウムを得た。なお、上記炭酸カルシウム水性分散体より脱水した水を分析したところ、脱水のなかに添加量の約8重量%の変性低分子量ポリイソブレンが検出され、添

-31-

一方、比較のために、MAN変性低分子量ポリイソブレンの水酸化ナトリウム水溶液を用いて表面処理した炭酸カルシウム、および市販の脂肪酸で表面処理した炭酸カルシウムを用いる他は上記と同様にして加硫ゴムを作製したところ、表2に示した結果が得られた。なお、MAN変性低分子量ポリイソブレンの水酸化ナトリウム水溶液を用いて表面処理した炭酸カルシウムは、前記のMAN変性低分子量ポリイソブレン(LMP-A)を前記方法と同様にして水酸化ナトリウム水溶液とし、前記方法と同様に表面処理することにより調製した。MAN変性低分子量ポリイソブレンの炭酸カルシウムへの付加量はMAN変性低分子量ポリイソブレンの付加量と同様約9.2重量%であつた。また炭酸カルシウムの粒子径は、前記と同様0.04～0.1μであつた。

以下余白

加重の約9.2重量%が炭酸カルシウムの表面に消費、付加されていることが判つた。

$N(N',N'-ジエチルアミノ)$ エチルマレアミド酸変性低分子量ポリイソブレンを用いて表面処理した炭酸カルシウムを用い、表1に示した合成シス-1,4-ポリイソブレンゴム配合によりロール混合し、145℃でプレス加硫し、得られた加硫ゴム物性をJISに基いて調べた。その結果を表2に示した。

第 1 表

| 配 合 | 配合量(重量部) |
|----------------------------------|----------|
| 合成シス-1,4-ポリイソブレンゴム ¹⁾ | 100 |
| 表面処理炭酸カルシウム | 7.5 |
| 酸化亜鉛 | 4 |
| ステアリン酸 | 3 |
| イオウ | 2 |
| 加硫促進剤DM ²⁾ | 1 |
| DT ³⁾ | 0.3 |
| 老化防止剤 | 0.2 |

1) クラレイソブレンケミカル(株)、クラブレンIR-10
2) ジベンゾチアジルジスルファイド
3) ジ-オ-トリルグアニジン

-32-

表 2

| | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| 使用した炭酸カルシウム | MAN変性低分子量ポリイソブレン表面 処理炭酸カルシウム | MAN変性低分子量ポリイソブレン表面 処理炭酸カルシウム | 市販の脂肪酸表面処理炭酸カルシウム |
| <加硫物々性> | | | |
| 300%モジュラス(kg/cm) | 4.6 | 3.0 | 1.9 |
| 破断強度(〃) | 2.29 | 2.03 | 2.12 |
| 破断伸度(%) | 7.20 | 7.50 | 7.80 |
| 硬度[JIS-A] | 5.9 | 5.2 | 4.7 |
| 引裂き強度(kg/cm) | 4.7 | 3.9 | 3.2 |

表2より明らかのように、 $N(N',N'-ジエチルアミノ)$ エチルマレアミド変性低分子量ポリイソブレンで表面処理した炭酸カルシウムは、MAN変性低分子量ポリイソブレンで表面処理したものに比較して、著しくすぐれた補強性を示す。特に加硫ゴムの300%モジュラス、硬度および引裂き強度の向上が顕著である。

以下余白

-33-

-13-

-34-

実施例2および比較例3

数平均分子量が5,500で、ビニル結合量が6.2%の低分子量ポリイソブレンに無水マレイン酸(MAN)を200°Cで反応することによりMANが1.3モル%付加した変性低分子量ポリイソブレン(LMP-C)を得た。次に、このMAN変性低分子量ポリイソブレンにジブチルアミンを付加MANの0.7モル当量添加し、80°Cで加熱攪拌することにより、付加MANの一部にアミンを反応させ、最終的にはMANが3.9モル%とN-ジブチルマレアミド酸(MANと略記す)が9.1モル%付加した変性低分子量ポリイソブレン(LMP-D)を得た。前記MAN変性低分子量ポリイソブレン(LMP-C)およびMAN変性低分子量ポリイソブレン(LMP-D)を各々水酸化カルシウム水溶液に溶解し、完全に中和し、10重量%の水溶液を調製した。

生石灰を水に添加して調製した15重量%水酸化カルシウムスラリーに炭酸ガスを充分吹込み、炭酸カルシウムを析出させた後、炭酸カルシウム

-35-

表 3

| | 実施例2 | 比較例3 |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 使用した表面処理炭酸カルシウム | MAN変性低分子量ポリイソブレン 表面処理炭酸カルシウム | MAN変性低分子量ポリイソブレン 表面処理炭酸カルシウム |
| <加硫物特性> | | |
| 300%モジュラス(kg/cm ²) | 31 | 21 |
| 破断強度(%) | 249 | 213 |
| 破断伸度(%) | 740 | 770 |
| 硬度[JIS-A] | 54 | 49 |

表から明らかなように、MAN変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸カルシウムを用いたゴム組成物は、MAN変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸カルシウムを用いたゴム組成物に比べてすぐれた物性を有している。

実施例3および比較例4,5

数平均分子量が9,000で、ビニル結合量が2.3%の低分子量ポリブタジエンと無水マレイン酸(MAN)とを反応させることにより、MANが1.5モル%付加した変性低分子量ポリブタジエン

100重量部あたり固形分で3.5重量部に相当する量のMAN変性低分子量ポリイソブレンの水酸化カルシウム水溶液およびMAN変性低分子量ポリイソブレンの水酸化カルシウム水溶液を、各々添加し、激烈に攪拌した後、脱水し、乾燥し、粒子径が0.05~0.09μの低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸カルシウムを得た。上記の脱水の際に生じた水を分析したところ、各々、添加量の約80重量%の変性低分子量ポリイソブレンが炭酸カルシウムに付着していることが判つた。

実施例1における表1に示した配合により、合成シスター1,4-ポリイソブレンゴムの配合物をつくり、実施例1と同様に加硫し、その加硫物特性を測定し(表3)、表面処理炭酸カルシウムの加硫物特性の効果上の寄与を調べた。

以下余白

-36-

(LMP-E)を得た。このMAN変性低分子量ポリブタジエンと(ジメチルアミノ)エチルアルコールとを100°Cで加熱攪拌することにより、付加MANを半エステル化し、マレイン酸モノ(ジメチルアミノ)エチルエステル(MANと略記す)の付加した変性低分子量ポリブタジエン(LMP-F)を調製した。一方、前記のMAN変性低分子量ポリブタジエン(LMP-E)とエチルアルコールとを反応させ、付加MANを半エステル化し、マレイン酸モノエチルエステル(MMEと略記す)の付加したMME変性低分子量ポリブタジエン(LMP-G)を得た。次いで前記のMAN変性低分子量ポリブタジエン(LMP-F)およびMME変性低分子量ポリブタジエン(LMP-G)を各々アンモニア水に溶解し、完全に中和し、10重量%の水溶液を調製した。

このようにして得られた変性低分子量ポリブタジエンのアンモニア水溶液を用いる以外は、各々、実施例2と同様に水酸化カルシウムスラリーを処理したところ、添加した変性低分子量ポリブタジ

-37-

-14-

-38-

エンの約70重量%が付着した炭酸カルシウム
(粒子径0.02~0.07μ)が得られた。

前記変性低分子量ポリブタジエン表面処理炭酸カルシウムおよび市販の脂肪酸表面処理炭酸カルシウムとを充填剤とし、表4に示したステレン-ブタジエン共重合ゴム配合をバンパリー混合機で行ない、145℃で熱プレス加硫し、その加硫物性を測定した。その結果を表5に示した。

表 4

| 配 合 | 配合量(重量部) |
|-----------------|----------|
| ステレン-ブタジエン共重合ゴム | 100 |
| 表面処理炭酸カルシウム | 100 |
| 酸化亜鉛 | 5 |
| ステアリン酸 | 1 |
| イオウ | 2 |
| 加硫促進剤DM | 1 |
| DT | 0.3 |
| 老化防止剤 | 1 |

以下余白

-39-

炭酸マグネシウム100重量部に対して変性低分子量ポリイソブレンの固形分で5重量%になるよう添加した。変性低分子量ポリイソブレンの添加終了後も充分炭酸ガスを吹込み、重炭酸マグネシウムを調製した。得られた重炭酸マグネシウムを加熱分解し、変性低分子量ポリイソブレンで表面処理された炭酸マグネシウム(粒子径0.05~0.7μ)を調製した。

このようにして得られた表面処理炭酸マグネシウムを表面処理炭酸カルシウムの代りに同量用いる他は表1に示した合成シスター1,4-ポリイソブレンゴム配合によりゴム組成物をつくり、実施例1と同様にして加硫ゴムを作成した。その加硫物性を表6に示した。

以下余白

表 5

| | 実施例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|
| 使用した表面処理炭酸カルシウム | MM④低分子量ポリブタジエン表面処理炭酸カルシウム | MM④低分子量ポリブタジエン表面処理炭酸カルシウム | 市販の脂肪酸表面処理炭酸カルシウム |
| <加硫物性> | | | |
| 300%モジュラス(kg/cm) | 69 | 35 | 17 |
| 破断強度(%) | 123 | 97 | 88 |
| 破断伸度(%) | 620 | 640 | 660 |
| 硬度[JIS-A] | 67 | 62 | 55 |
| 引裂き強度(kg/cm) | 38 | 25 | 19 |

実施例4および比較例6

実施例1および比較例1で各々調製したMA④変性低分子量ポリイソブレンおよびMAN変性低分子量ポリイソブレンを用い、実施例1と同様にして水酸化ナトリウム水溶液とした。

水酸化マグネシウムに水を添加して得られた炭酸マグネシウムの10重量%スラリーに炭酸ガスを吹込むと同時に上記変性低分子量ポリイソブレンの水酸化ナトリウム水溶液を最終的に得られる

-40-

表 6

| | 実施例4 | 比較例6 |
|------------------|------------------------------|------------------------------|
| 使用した表面処理炭酸マグネシウム | MA④変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸マグネシウム | MAN変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸マグネシウム |
| <加硫物性> | | |
| 300%モジュラス(kg/cm) | 57 | 32 |
| 破断強度(%) | 203 | 173 |
| 破断伸度(%) | 610 | 650 |
| 硬度[JIS-A] | 61 | 57 |
| 引裂き強度(kg/cm) | 49 | 41 |

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多堅

昭 62. 6. 22 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 74696 号 (特開 昭 59-199702 号, 昭和 59 年 11 月 12 日 発行 公開特許公報 59-1998 号掲載) について特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 3 (3)

| I n t . C 1 . 1 | 識別記号 | 府内整理番号 |
|-----------------|------|---------|
| C08C 19/22 | | 7167-41 |

手 帳 補 正 書

昭和 62 年 3 月 20 日

特許庁長官 黒 田 明 堆 殿

1. 事件の表示

特願昭 58-74696 号

2. 発明の名称

表面処理剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市酒津 1621 番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 中村尚夫

4. 代理人

倉敷市酒津背江山 2045 の 1
株式会社 クラレ 内
電話 倉敷 0864(25)9325 (直通)
(6747) 井理士 本多 堅
(東京連絡先)
株式会社 クラレ 特許部
電話 東京 03(277)3182

5. 補正により増加する発明の数 2

訂 正 明 細 書

6. 補正の対象

1. 発明の名称

明細書全文

表面処理剤

7. 補正の内容

2. 特許請求の範囲

明細書全文を別紙のとおり訂正します。

1. 主鎖を構成する単量体に基づき 2 ~ 40 モル % のカルボキシル基を含有する分子量 1,000 ~ 12,000 の低分子量ジエン系重合体であって、該カルボキシル基の 5 ~ 90 % が第 3 アミンの形の窒素原子を有していてもよい第 1 アミンもしくは第 2 アミンとアミド結合を形成しているか、または第 3 アミンの形の窒素原子を有するアルカノールとエステル結合を形成している変性低分子量ジエン系重合体よりなる無機充填剤の表面処理剤。

2. 主鎖を構成する単量体に基づき 2 ~ 40 モル % のカルボキシル基を含有する分子量 1,000 ~ 12,000 の低分子量ジエン系重合体であって、該カルボキシル基の 5 ~ 90 % が第 3 アミンの形の窒素原子を有していてもよい第 1 アミンもしくは第 2 アミンとアミド結合を形成しているか、または第 3 アミンの形の窒素原子を有するアルカノ-

ルとエステル結合を形成している変性低分子量ジエン系重合体で表面処理された無機充填剤。

3. 主鎖を構成する単量体に基づき 2 ~ 40 モル% のカルボキシル基を含有する分子量 1,000 ~ 120,000 の低分子量ジエン系重合体であって、該カルボキシル基の 5 ~ 90 % が第 3 アミンの形の窒素原子を有していてもよい第 1 アミンもしくは第 2 アミンとアミド結合を形成しているか、または第 3 アミンの形の窒素原子を有するアルカノールとエステル結合を形成している変性低分子量ジエン系重合体で表面処理された無機充填剤を配合したゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は変性低分子量ジエン系重合体による無機充填剤の表面処理に関する。

ゴム工業やプラスチックス工業では、古くからその補強用充填剤としてカーボンブラックが大量に使用されている。しかしながら、昨今の原油の厳しい供給状況から、カーボンブラックは価格的に、そして量的に先行き不安材料が多い。またカ

いレベルの補強性を有する炭酸カルシウムを得ようとする試みが、特開昭 47-32050 号、同 51-101049 号、同 51-142052 号および同 51-53-147743 号公報で提案されているが、これ等の表面処理剤はそれなりの効果を有しており、従来の脂肪酸や樹脂酸に比べるとその補強性は改善されるものの、要求性能が多様化し、厳しくなっている昨今、その効果は必ずしも十分とはいえない。

一方、例えば特公昭 55-40623 号公報において提示されているように、ゴムの分子構造を改質することにより、炭酸カルシウム等の白色充填剤との相互作用を大きくし、ゴム物性を向上せしめる技術については公知であるが、かかる技術は、確かに改質されたゴム側からみれば、炭酸カルシウム以外の白色充填剤にも適用できるという長所はあるものの、反面、充填剤である炭酸カルシウム側からみれば、改質されたゴムのみにしか適用できないという短所があった。

本発明者らは、主鎖を構成する単量体に基づき

一ポンブラックは、黒色のために白色系や明色カラー系の製品の充填剤としては使用できず、作業環境の面でも好ましくない。白色系充填剤の中では、ホワイトカーボンと称されている微粉シリカがモジュラスや強度等の力学的性質において補強性にすぐれるが、反面、微粉シリカの使用はゴムの未加硫時における流動加工性を悪くするし、また加硫物のセットが大きい等の問題をも生ずる。

一方、炭酸カルシウムは、国内で多量に産出しうる、比較的安価な充填剤ではあるものの、その補強性が低いために使用範囲は限定されており、補強剤としてよりはむしろ増量剤として用いられている場合が多い。

従来から、炭酸カルシウムの補強性を向上させる目的で、脂肪酸や樹脂酸で炭酸カルシウムの表面を処理することも行なわれているが、その補強性については必ずしも十二分には満足しうるものではない。また、炭酸カルシウムの表面処理剤として、従来の脂肪酸や樹脂酸のかわりに、特定の構造を有する有機重合体を用いることにより、高

2 ~ 40 モル% のカルボキシル基を含有する分子量 1,000 ~ 120,000 の低分子量ジエン系重合体であって、該カルボキシル基の 5 ~ 90 % が第 3 アミンの形の窒素原子を有していてもよい第 1 アミンもしくは第 2 アミンとアミド結合を形成しているか、または第 3 アミンの形の窒素原子を有するアルカノールとエステル結合を形成している変性低分子量ジエン系重合体を用いて炭酸カルシウムなどの無機充填剤を表面処理することにより補強性が著しく改善されること、およびかかる表面処理された無機充填剤はゴムの補強に極めて有効であることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明によれば、上記変性低分子量ジエン系重合体よりなる無機充填剤の表面処理剤、該変性低分子量ジエン系重合体で表面処理された無機充填剤、および該表面処理された無機充填剤を配合したゴム組成物が提供される。

本発明において低分子量ジエン系重合体とは、ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジエンを単量体成分として、さらにはそれ

に共重合可能な不飽和化合物を共単量体成分として含有する重合体であり、このような重合体は、単量体成分を、さらには共単量体成分とともに信法により配位アニオン重合、アニオン重合、ラジカル重合等の手段で重合するか、または天然ゴムの如き固体ゴムを解重合することにより得られる。

かかる低分子量ジエン系重合体の分子量が小さ過ぎると、無機充填剤の表面処理に用いても、処理された無機充填剤の補強性の改善効果が小さいし、また分子量が大き過ぎると粘度が高くなるために変性するための反応が困難となるばかりでなく、変性したものを無機充填剤の表面処理に用いてもその作業効率が低下し、ひいては得られる表面処理無機充填剤の補強性の改善効果が低下する。したがって、低分子量ジエン系重合体の分子量は 1,000 ~ 120,000 とりわけ 3,000 ~ 80,000 の範囲にあるのが好ましい。また、低分子量ジエン系重合体のビニル結合量が多過ぎると、変性する反応の際に増粘、ゲル化が起りやすく、変性反応自体が煩雑となるばかりでなく、得られた変性低

分子量ジエン系重合体を無機充填剤の表面処理に供した場合、処理効率も低下してくる。したがって低分子量ジエン系重合体のビニル結合量は 35 % 以下、とりわけ 25 % 以下であるのが好ましい。なお、変性反応時の増粘、ゲル化を抑えるため、低分子量ジエン系重合体の構成には十分留意する必要があり、例えばアタジエンや 1,3-ペントジエンを用いる場合にはゲル化しにくいミクロ構造を有する重合体を選択するのが好ましい。

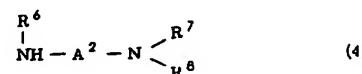
本発明において、主鎖を構成する単量体に基づき 2 ~ 40 モル % のカルボキシル基を有する低分子量ジエン系重合体とは、上記の如き通常のジエン系重合体の主鎖炭素原子上の水素原子の一部がカルボキシル基で直接置換されているか、もしくは炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を介してカルボキシル基で置換されている構造を有し、かつ重合して主鎖を形成している単量体成分に基づき 2 ~ 40 モル % 好ましくは 5 ~ 25 モル % のカルボキシル基含有率のものをいう。ここでカルボキシル基とは酸無水物基をも包含する用語であり、含有率は

酸無水物基 1 個をカルボキシル基 2 個に換算して表示するものとする。該重合体の分子量が小さ過ぎると無機充填剤の補強性の改善効果が乏しく、また分子量が大き過ぎると無機充填剤の表面処理のための作業効率が低下し、ひいては充填剤の補強性の改善効果が低下する。

本発明において、無機充填剤の補強性改善に関して特に重要なことは、上記のカルボキシル基を有する低分子量ジエン系重合体に含有されているカルボキシル基の 5 ~ 90 %、好ましくは 10 ~ 70 % が第 3 アミン窒素を有していてもよい第 1 アミンもしくは第 2 アミンとアミド結合を形成しているか、または第 3 アミン窒素を有するアルカノールとエステル結合を形成していることである。かかる結合は、カルボキシル基に対してアミンまたはアルコールを反応させることによって形成するのが実際的であるが、結果として該結合を有するジエン系重合体が得られる限り、本発明では形成手段は特に限定されない。またアミド結合は、第 1 アミンが 2 個のカルボキシル基と同時にアミ

ド結合を形成した形のイミド結合をも包含するものである。

本発明において好適なアミンとして言及しうる第 3 アミンの形の窒素原子を有していてもよい第 1 アミンおよび第 2 アミンは下記一般式(1)、(2)、(3)および(4)で示される。



上記式(1)、(2)、(3)および(4)において A^1 および A^2 は炭素原子で炭素-炭素連鎖が中断されていてもよい炭素数 1 ~ 12、好ましくは 1 ~ 8 の炭化水素鎖、とくに好ましくは炭素数 1 ~ 6 アルキレン基であり、 R^1 および R^6 は炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の炭化水素基、とくに好ましくは

炭素数1～6のアルキル基を表わし、R²とR³、R⁴とR⁵およびR⁷とR⁸は相互に同一または異なり、それぞれ炭素数1～12、好ましくは1～8の炭化水素基、とくに好ましくは炭素数1～6のアルキル基を表わすか、またはそれらが結合している窒素原子と一緒にになってビペリジノ基、ビペラジノ基、モルホリノ基もしくはビロリジノ基の構成員であることを表わす。これらのアミンのうち、式(1)および(3)で示される第1アミンおよび第2アミンよりも、式(2)および(4)で示される第3アミンの形の窒素原子を有する第1アミンおよび第2アミンが、無機充填剤の補強性改善の点で一番好ましい。本発明において使用されるアミンを以下に例示する。

(ジメチルアミノ)エチルアミン、(ジエチルアミノ)エチルアミン、(ジメチルアミノ)プロピルアミン、(ジエチルアミノ)プロピルアミン、(ジ-1-プロピルアミノ)プロピルアミン、(ジオチルアミノ)プロピルアミン、(ジメチルアミノ)エトキシエチルアミン、ビロリジノエチルア

では次のものを挙げることができる。

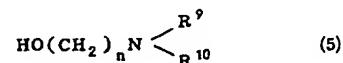
(ジメチルアミノ)エチルアルコール、(ジエチルアミノ)エチルアルコール、(ジメチルアミノ)プロピルアルコール、(ジエチルアミノ)プロピルアルコール、ビロリジノエチルアルコール、ビペリジノエチルアルコール、モルホリノエチルアルコール、モルホリノプロピルアルコール、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-ヒドロキシプロパン。

前述したように、上記アミン類もしくはアルカノールとカルボキシル基とが反応した形のアミド結合もしくはエステル結合が所定量存在する低分子量ジエン系重合体が結果として得られる限り、その製法については特に問わないが、代表的な製造法について説明すれば次のとおりである。

カルボキシル基を有する低分子量ジエン系重合体は、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、チオグリコール酸等を常法により、例えばポリタジエン、ポリイソプレン、ポリペ

ミン、ビロリジノプロピルアミン、ビペリジノエチルアミン、ビペリジノプロピルアミン、モルホリノエチルアミン、モルホリノプロピルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジプロピルアミン、エチルアミン、オチルアミン、プロピルアミン。

第3アミンの形の窒素原子を含有するアルカノールとして本発明において好適なものは下記一般式(5)で示されるものである。



式(5)中R⁹およびR¹⁰は同一または異なり、それぞれ炭素数1～15好ましくは1～10の炭化水素基とくに好ましくは炭素数1～6のアルキル基を表わすか、またはこれらが結合している窒素原子と一緒にになってビペリジノ、ビペラジノ、モルホリノもしくはビロリジノ基の構成員であることを表わし、nは1～20好ましくは1～6の数を表わす。本発明が使用可能なアルカノールの例とし

ンタジエン、イソプレン-ブタジエン共重合体、イソプレン-ステレン共重合体、イソプレン-アクリロニトリル共重合体、イソプレン-ペンタジエン共重合体、ブタジエン-ステレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体またはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体等の低分子量重合体に付加することにより調製される。また、ブタジエン、イソプレンまたは1,3-ペンタジエン等の共役ジエン単量体とアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸等のカルボキシル基を有する単量体、すなわちα,β-不飽和モノまたはジカルボン酸単量体とを共重合することによっても製造することができる。カルボキシル基の含有量は、反応成分の量および/または反応条件によって容易に調節しうる。得られたカルボキシル基含有低分子量ジエン系重合体に前記の第1アミン、第2アミンもしくはアルカノールを反応させることにより本発明の変性低分子量重合体が得られる。反応は常温でなされる場合もあるが、一般には40

～220℃に加熱して行なわれる。必要ならば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の有機溶媒が使用される。無水マレイン酸を付加した低分子量ジエン系重合体と一般式(1)または(3)で示される第1アミンを反応させると、アミドカルボン酸構造となるが、第1アミンによるアミドカルボン酸は、さらに高温で処理し、脱水反応すれば閉環しイミド環に変換する。低分子量ジエン系重合体に付加したカルボキシル基と第1アミンまたは第2アミンとを反応させる際に、その温度が比較的低温であり穏やかな場合は酸とアミンとの結合力はイオン結合のために弱く、容易に加水分解されてしまう。したがって、この反応の際には、例えば比較的温度の高い条件で反応させ、酸とアミンとの間で脱水反応を十分おこさしめ、目的とするアミド構造を形成させる必要がある。形成されるアミド結合またはエステル結合の量は反応させる第1アミン、第2アミンまたはアルカノールの量によってコントロールするのが実際的である。

変性低分子量ジエン系重合体を製造する方法と

しては、第3アミンの形で窒素原子を有していてもよい第1アミンもしくは第2アミンと α 、 β -不飽和カルボン酸とのアミド化生成物、または第3アミンの形で窒素原子を有するアルカノールと α 、 β -不飽和カルボン酸とのエステル化生成物を、直接低分子量ジエン系重合体に付加させる方法がある。その際、カルボキシル基を有する化合物をも付加させる必要があれば、またカルボキシル基を有する化合物を付加させた方がよい場合には、前記アミド化生成物もしくはエステル化生成物に加えて、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸もしくはマレイン酸モノエステル等の α 、 β -不飽和カルボン酸を共に付加させる手段がとられる。前記アミド化生成物とは、前記一般式(1)～(4)で示されるアミンとアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸もしくはマレイン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸とのアミド化による反応生成物で、好ましく使用される例としては、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドもしくはN,N-ジエチルアミノプロピルメタ

クリルアミド等の(メタ)アクリルアミド、N-ジメチルマレアミド酸、N-ジエチルマレアミド酸、N(N,N-ジメチルアミノ)エチルマレアミド酸、N(N,N-ジメチルアミノ)プロピルマレアミド酸、N(N,N-ジエチルアミノ)エチルマレアミド酸もしくはN(N,N-ジイソプロピルアミノ)エチルマレアミド酸等のマレアミド酸、またはN(N,N-ジメチルアミノ)エチルマレイミド、N(N,N-ジエチルアミノ)エチルマレイミド、N(N,N-ジイソプロピルアミノ)エチルマレイミド、N(N,N-ジメチルアミノ)プロピルマレイミドもしくはN(N,N-ジエチルアミノ)プロピルマレイミド等が挙げられる。またエステル化生成物とは、前記一般式(5)で示されるアルカノールとアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸もしくはマレイン酸とのエステル化による反応生成物で、その例としてはN,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル

アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレートもしくはN,N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の(メタ)アクリレートが挙げられる。これらの、第3アミンの形で窒素原子を有していてもよい不飽和カルボン酸のアミド化生成物またはエステル化生成物のなかでも、第3アミンの形で窒素原子を有しているマレアミド酸またはマレイミドが好ましく使用される。これらのアミド化生成物またはエステル化生成物の低分子量ジエン系重合体への付加反応は、不飽和カルボン酸またはその誘導体の低分子量ジエン系重合体への付加反応と同様に行なうことができる。溶媒またはラジカル触媒は用いても用いなくともよく、60～230℃に加熱反応することにより付加反応が行なわれる。反応の際にはケル化防止剤が使用される場合があるが、反応時の堆積、ケル化を抑えることを考慮すると、反応に供される低分子量ジエン系重合体としては、イソブレン系重合体が好ましい。

また、ブタジエン、イソブレンまたは1,3-ペンタジエン等の共役ジエン単量体を重合する際に第3アミンの形で窒素原子を有していてもよい不飽和カルボン酸のアミド化生成物またはエステル化生成物を共重合させることによっても、変性低分子量ジエン系重合体が得られる。ここで用いる第3アミンの形で窒素原子を有していてもよい不飽和カルボン酸のアミド化生成物またはエステル化生成物は前述したとおりのものでよいが、なかでも第3アミンの形で窒素原子を有する(メタ)アクリアミドもしくは(メタ)アクリルレートが好ましく用いられる。共重合するにあたっては、必要に応じて α , β -不飽和カルボン酸を共重合成分として用いてもよい。このような共重合は、単量体成分が官能基を有するのでその成分の導入量の制御の難易度からみてラジカル重合法が好ましい。

こうして得られた変性低分子量ジエン系重合体は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、クレー、ケルク、シリカ、マイカ、硫酸バリ

混合溶媒中で行なわれる。ここで使用される有機媒の例としては、酢酸アチル、酢酸エチレンクリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレンクリコールモノエーテル-3-メトキシブタノール、エチレンクリコールモノメチルエーテル、ジオキサン、メチルイソプロピルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、キシレンまたはトルエンが挙げられる。有機溶剤の使用は、後処理の点で問題を生じる場合があるので水媒体中での処理が最も好ましい。この場合、水中での分散性の点から中和反応前の変性低分子量ジエン系重合体は8モル%以上カルボキシル基を含有していることが望まれる。中和反応は必ずしも付加しているカルボキシル基または酸無水基の全部に対して実施する必要はないが、カルボキシル基換算で(酸無水物基1個はカルボキシル基2個で計算する)、少くとも10%、より好ましくは50%以上が中和されるよう実施するのがよい。

変性低分子量ジエン系重合体は、前述の如く広範囲の無機充填剤に対して適用することができる

ウム、硫酸カルシウムまたは硫酸アルミニウム等の無機充填剤の補強性を改善するのに極めて有用である。前記重合体を用いる無機充填剤の処理および処理された充填剤の固形ゴムへの配合について、以下に説明する。

変性低分子量ジエン系重合体は、そのまま、または水、有機溶剤もしくは有機溶剤/水の混合溶媒に溶解または分散せしめた状態で無機充填剤の表面処理に供してもよいが、無機充填剤の表面処理の効率の面から、前記の変性低分子量ジエン系重合体中に含まれているカルボキシル基や酸無水基の一部または全量が塩基性化合物により中和されているのが好ましい。ここで塩基性化合物とは、低分子量ジエン系重合体中のカルボン酸と中和反応し、イオン結合を形成しうる化合物であり、具体的なものとしては水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の1価のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、ジアルキルアミン、ローブチルアミン等の1価のアミンが挙げられる。この中和反応は、水媒体中、有機溶剤媒体中、または水/有機溶剤

が、特に炭酸カルシウムの表面処理に用いられた場合に好ましい結果を与えるので、炭酸カルシウムの表面処理について以下説明する。

一般に、粒子径の小さい炭酸カルシウムは、例えば「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社、昭和45年8月10日発行)第589頁に記載されているように、石灰石を焼成して得られた生石灰に水を加えて水酸化カルシウムスラリーとし、該スラリーに炭酸ガスを接触させることにより、微粒子状の炭酸カルシウムとして析出させ、それを乾燥することに得られるが、変性低分子量ジエン系重合体の添加は、炭酸ガスを吹込む直前でも、炭酸ガスの吹込みと同時によいし、炭酸ガスの吹込んだ直後であってもよい。場合によっては、炭酸ガスの吹込みと変性低分子量ジエン系ゴムの添加とを数回にわけて交互に繰り返すという方法をとってもよい。典型的な例としては、炭酸ガスが水酸化カルシウムスラリーに吹込んだ後、変性低分子量ジエン系重合体を添加し、十分に搅拌混合後、さらに炭酸ガスが吹込み、

統いて次の脱水・乾燥工程に供する方法が挙げられる。この際、変性低分子量ジエン系重合体は、表面処理の効率の点および排水の後処理の点から考えれば、有機溶剤または有機溶剤／水混合溶媒を用いた溶液または分散液の状態で添加するよりも、水浴液または分散液の状態で添加するのが好ましい。なお、低分子量ジエン系重合体による炭酸カルシウムの表面処理にあたっては、従来から表面処理剤として使用されている脂肪酸や樹脂酸、さらには、各種界面活性剤、リグニン、シラン化合物、有機チタネット、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース等の水溶性重合体、単にカルボキシル基のみを官能基として有する低分子量ジエン系重合体、単にアミノ基のみを官能基として有する低分子量ジエン系重合体を併用してもよい。このような表面処理は炭酸マグネシウム、およびこれ以外の無機充填剤にも適用できる。

このようにして得られた変性低分子量ジエン系重合体による表面処理無機充填剤は、一般に平均0.001～50μの粒子径を有している。極度に微

たは炭酸マグネシウムは、天然ゴム、合成ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、ポリベンタジエンゴム、イソブレン-ブタジエン共重合ゴム、ステレン-ジエン（ブタジエンまたはイソブレン）共重合ゴム、アクリロニトリル-ジエン（ブタジエンまたはイソブレン）共重合ゴム、クロロブレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム等のジエン系ゴムまたはそれらの混合物、エチレン-アクリル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のエチレン系ゴムまたはそれらの混合物の補強性充填剤として使用した場合に大きい補強効果がもたらされる。もちろん、ポリウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ポリエステルゴム、エピクロルヒドリンゴム等の前記以外のゴムにも適用できることはいうまでもない。ゴム配合の場合には、変性低分子量ジエン系ゴムで表面処理した無機充填剤以外に、イオウ、パーオキサイドまたはキノンオキシム等の加硫剤、加硫促進剤、ステアリン酸、酸化亜鉛、老化防止剤、可塑剤等のゴム配合

粉になると充填剤としての取扱い作業性で問題となる場合があるし、また粒子径が大きいと補強性は低くなってくるので、炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウムの粒子径としては、0.005～5μがより好ましい。他の無機充填剤の場合もほぼ同様である。

変性低分子量ジエン系重合体は一般に無機充填剤100重量部に対して0.05～20重量部付着される。変性低分子量ジエン系重合体の付着量が少な過ぎると、無機充填剤の補強効果が小さくなり、一方付着量が多過ぎると均一な微粒子の炭酸カルシウムが得られにくくなり、充填剤として使用した場合にかえって物性上の問題がでてくるだけでなく、無機充填剤のコスト上昇をまねき、工業的技術としての意義が小さくなる。これらを考慮すると、変性低分子量ジエン系重合体の付着量は、無機充填剤100重量部に対して0.5～10重量部の範囲が好ましい。

このような、変性低分子量ジエン系重合体で表面処理された無機充填剤、特に炭酸カルシウムま

たは炭酸マグネシウムは、天然ゴム、合成ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、シリカ、クレー、マイカ）や従来の表面処理充填剤を添加してもよい。かかるゴム配合において、変性低分子量ジエン系重合体を用いて表面処理した無機充填剤、特に炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムは、通常、ゴム100重量部に対して5～500重量部、補強性発現効果等を考慮すれば20～300重量部の割合で使用される。このようにして得られるゴム配合物はニーダー、ロールミル、バンパリーミキサー、押出機などで混合され、加硫成形され、タイヤ、ベルト、ゴムロール、防振材、ゴムホース、各種工業用品さらには履物等のゴム製品に用いられる。

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例1および比較例1、2

該平均分子量が13,000で、ビニル結合量10%である低分子量ポリイソブレンに無水マレイン

酸（以下、MANと略記する）を180°Cで反応させることにより、MANが18モル%付加した低分子量ポリイソプレン（LMP-A）を得た。なお、このMAN変性低分子量ポリイソプレンのMANの付加量は適定法による吸収の測定により求めた。次いで付加したMANと当モル量の（ジエチルアミノ）エチルアミンを添加し、100°Cで反応させた。反応生成物の赤外線スペクトルを測定すると、アミンを添加する前に存在していた酸無水物基に基づく1790および1865cm⁻¹付近の吸収が、アミンを添加し反応した後では全く消失し、新たに1700cm⁻¹にアミドカルボン酸に基づく吸収が現われており、前記アミンがほぼ100%反応したことが認められた。すなわち、前記アミンを反応させることによりN（N,N-ジエチルアミノ）エチルマレアミド酸（以下、MA④と略記す）が18モル%付加した変性低分子量ポリイソプレン（LMP-B）が得られていることが判った。

次に、前記のN（N,N-ジエチルアミノ）エチルマレアミド酸変性低分子量ポリイソプレンを水

酸化ナトリウム水溶液に溶解し、完全に中和し、10重量%の水溶液を調製した。

生石灰に水を添加して調製した15重量%の水酸化カルシウムスラリーに炭酸ガスを吸込み、炭酸カルシウムの生成がはじまると同時に上記のN（N,N-ジエチルアミノ）エチルマレアミド酸変性低分子量ポリイソプレンの水酸化ナトリウム水溶液を、炭酸カルシウム100重量部に対して変性低分子量ポリイソプレンが固体分で5重量部になるよう添加し、搅拌混合下に混合液のpHが9.0になるまで炭酸ガスを吹込み続けた。次いで炭酸カルシウムの分散体を脱水し、乾燥して粒子径0.04～0.1μのMA④変性低分子量ポリイソプレンによる表面処理炭酸カルシウムを得た。なお、上記炭酸カルシウム水性分散体より脱水した水を分析したところ、脱水のなかに添加量の約8重量%の変性低分子量ポリイソプレンが検出され、添加量の約9.2重量%が炭酸カルシウムの表面に消費、付加されていることが判った。

N（N,N-ジエチルアミノ）エチルマレアミド

酸変性低分子量ポリイソプレンを用いて表面処理した炭酸カルシウムを用い、表1に示した合成シス-1,4-ポリイソプレンゴム配合によりロール混合し、145°Cでプレス加硫し、得られた加硫ゴム物性をJISに基いて調べた。その結果を表2に示した。

表 1
第1表

| 配 合 | 配合量(重量部) |
|----------------------------------|----------|
| 合成シス-1,4-ポリイソプレンゴム ¹⁾ | 100 |
| 表面処理炭酸カルシウム | 7.5 |
| 硫酸・亜鉛 | 4 |
| ステアリン酸 | 3 |
| イオウ | 2 |
| 加硫促進剤DM ²⁾ | 1 |
| DT ³⁾ | 0.3 |
| 老化防止剤 | 0.2 |

1) クラレインソプレンケミカル(株)製、クラプレンIR-10

2) ジベンゾチアジルジスルファイド

3) ジ-O-トリルグアニジン

一方、比較のために、MAN変性低分子量ポリイ

ソプレンの水酸化ナトリウム水溶液を用いて表面処理した炭酸カルシウム、および市販の脂肪酸で表面処理した炭酸カルシウムを用いる他は上記と同様にして加硫ゴムを作製したところ、表2に示した結果が得られた。なお、MAN変性低分子量ポリイソプレンの水酸化ナトリウム水溶液を用いて表面処理した炭酸カルシウムは、前記のMAN変性低分子量ポリイソプレン（LMP-A）を前記方法と同様にして水酸化ナトリウム水溶液とし、前記方法と同様に表面処理することにより調製した。MAN変性低分子量ポリイソプレンの炭酸カルシウムへの付加量はMA④変性低分子量ポリイソプレンの付加量と同様約9.2重量%であった。また炭酸カルシウムの粒子径は、前記と同様0.04～0.1μであった。

以下余白

昭 62. 6. 22 発行

表 2

| | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 使用した炭酸カルシウム | MA⑩変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸カルシウム | MAN変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸カルシウム | 市販の脂肪酸表面処理炭酸カルシウム |
| <加硫物々性> | | | |
| 300%モジュラス(kg/cm ²) | 4.6 | 3.0 | 1.9 |
| 破断強度(kg/cm ²) | 22.9 | 20.3 | 21.2 |
| 破断伸度(%) | 72.0 | 75.0 | 78.0 |
| 硬度[JIS-A] | 5.9 | 5.2 | 4.7 |
| 引裂き強度(kg/cm ²) | 4.7 | 3.9 | 3.2 |

表2より明らかに、N(N,N-ジエチルアミノ)エチルマレアミド変性低分子量ポリイソブレンで表面処理した炭酸カルシウムは、MAN変性低分子量ポリイソブレンで表面処理したものに比較して、著しくすぐれた補強性を示す。特に加

炭酸カルシウムを析出させた後、炭酸カルシウム100重量部あたり固体分で3.5重量部に相当するよう量のMAN変性低分子量ポリイソブレンの水酸化カリウム水溶液およびMA⑩変性低分子量ポリイソブレンの水酸化カリウム水溶液を、各々添加し、激しく搅拌した後、脱水し、乾燥し、粒子径が0.05~0.09μの低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸カルシウムを得た。上記の脱水の際に生じた水を分析したところ、各々、添加量の約8.0重量%の変性低分子量ポリイソブレンが炭酸カルシウムに付着していることが判った。

実施例1に示した配合により、合成シス-1,4-ポリイソブレンゴムの配合物をつくり、実施例1と同様に加硫し、その加硫物々性を測定し(表3)、表面処理炭酸カルシウムの加硫物々性の効果上の寄与を調べた。

以下余白

硫ゴムの300%モジュラス、硬度および引裂き強度の向上が顕著である。

実施例2および比較例3

数平均分子量が5,500で、ビニル結合量が6.2%の低分子量ポリイソブレンに無水マレイン酸(MAN)を200°Cで反応することによりMANが1.3モル%付加した変性低分子量ポリイソブレン(LMP-C)を得た。次に、このMAN変性低分子量ポリイソブレンにジブチルアミンを付加MANの0.7モル当量添加し、80°Cで加熱搅拌することにより、付加MANの一部にアミンを反応させ、最終的にはMANが3.9モル%とN-ジブチルマレアミド酸(MA⑩と略記す)が9.1モル%付加した変性低分子量ポリイソブレン(LMP-D)を得た。前記MAN変性低分子量ポリイソブレン(LMP-C)およびMA⑩変性低分子量ポリイソブレン(LMP-D)を各々水酸化カリウム水溶液に溶解し、完全に中和し、1.0重量%の水溶液を飼製した。

生石灰を水に添加して飼製した1.5重量%水酸化カリウムスラリーに炭酸ガスを充分吹込み、

表 3

| | 実施例2 | 比較例3 |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 使用した表面処理炭酸カルシウム | MA⑩変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸カルシウム | MAN変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸カルシウム |
| <加硫物々性> | | |
| 300%モジュラス(kg/cm ²) | 3.1 | 2.1 |
| 破断強度(%) | 24.9 | 21.3 |
| 破断伸度(%) | 74.0 | 77.0 |
| 硬度[JIS-A] | 5.4 | 4.9 |

表3から明らかに、MA⑩変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸カルシウムを用いたゴム組成物は、MAN変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭酸カルシウムを用いたゴム組成物に比べてすぐれた物性を有している。

実施例3および比較例4, 5

数平均分子量が9,000で、ビニル結合量が2.3%の低分子量ポリブタジエンと無水マレイン酸(MAN)とを反応させることにより、MANが1.5

モル%付加した変性低分子量ポリブタジエン (LMP-E)を得た。このMAN変性低分子量ポリブタジエンと(ジメチルアミノ)エチルアルコールとを100°Cで加熱攪拌することにより、付加MANを半エステル化し、マレイン酸モノ(ジメチルアミノ)エチルエステル(MA@と略記す)の付加した変性低分子量ポリブタジエン(LMP-F)を調製した。一方、前記のMAN変性低分子量ポリブタジエン(LMP-E)とエチルアルコールとを反応させ、付加MANを半エステル化し、マレイン酸モノエチルエステル(MMEと略記す)の付加したMME変性低分子量ポリブタジエン(LMP-G)を得た。次いで前記のMA@変性低分子量ポリブタジエン(LMP-F)およびMME変性低分子量ポリブタジエン(LMP-G)を各々アンモニア水に溶解し、完全に中和し、10重量%の水溶液を調製した。

このようにして得られた変性低分子量ポリブタジエンのアンモニア水溶液を用いる以外は、各々、実施例2と同様に水酸化カルシウムスラリーを処理したところ、添加した変性低分子量ポリブタジ

エンの約70重量%が付着した炭酸カルシウム(粒子径0.02~0.07μ)が得られた。

前記変性低分子量ポリブタジエン表面処理炭酸カルシウムおよび市販の脂肪酸表面処理炭酸カルシウムとを充填剤とし、表4に示したステレン-ブタジエン共重合ゴム配合をパンパリー混合機で行ない、145°Cで熱プレス加硫し、その加硫物特性を測定した。その結果を表5に示した。

表 4

| 配 合 | 配合量(重量部) |
|-----------------|----------|
| ステレン-ブタジエン共重合ゴム | 100 |
| 表面処理炭酸カルシウム | 100 |
| 酸化亜鉛 | 5 |
| ステアリン酸 | 1 |
| イオウ | 2 |
| 加硫促進剤DM | 1 |
| ク ド T | 0.3 |
| 老化防止剤 | 1 |

表 5

| | 実施例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|
| 使用した表面処理炭酸カルシウム | MME低分子量ポリブタジエン表面処理炭酸カルシウム | MME低分子量ポリブタジエン表面処理炭酸カルシウム | 市販の脂肪酸表面処理炭酸カルシウム |
| ＜加硫物特性＞ | | | |
| 300%モジュラス(kg/cm ²) | 69 | 35 | 17 |
| 破断強度(kg/cm ²) | 123 | 97 | 88 |
| 破断伸度(%) | 620 | 640 | 660 |
| 硬度[JIS-A] | 67 | 62 | 55 |
| 引裂き強度(kg/cm ²) | 38 | 25 | 19 |

実施例4および比較例6

実施例1および比較例1で各々調製したMA@変性低分子量ポリイソブレンおよびMAN変性低分子量ポリイソブレンを用い、実施例1と同様にして水酸化ナトリウム水溶液とした。

水酸化マグネシウムに水を添加して得られた炭酸マグネシウムの10重量%スラリーに炭酸ガスを吹込むと同時に上記変性低分子量ポリイソブレンの水酸化ナトリウム水溶液を最終的に得られる炭酸マグネシウム100重量部に対して変性低分子量ポリイソブレンの固形分で5重量%になるよう添加した。変性低分子量ポリイソブレンの添加終了後も充分炭酸ガスを吹込み、重炭酸マグネシウムを調製した。得られた重炭酸マグネシウムを加熱分解し、変性低分子量ポリイソブレンで表面処理された炭酸マグネシウム(粒子径0.05~0.7μ)を調製した。

このようにして得られた表面処理炭酸マグネシウムを表面処理炭酸カルシウムの代りに同量用いる他は表1に示した合成シス-1,4-ポリイソブレンゴム配合によりゴム組成物をつくり、実施例1と同様にして加硫ゴムを作成した。その加硫物特性を表6に示した。

昭 62. 6. 22 発行

表 6

| | 実施例4 | 比較例6 |
|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 使用した表面処理 | M A (M)変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭 | M A N (M)変性低分子量ポリイソブレン表面処理炭 |
| 炭酸マグネシウム | 酸マグネシウム | 酸マグネシウム |
| <加硫物特性> | | |
| 300%モジュラス (kg/cm ²) | 5 7 | 3 2 |
| 破断強度 (") | 2 0 3 | 1 7 3 |
| 破断伸度 (%) | 6 1 0 | 6 5 0 |
| 硬度 [J I S - A] | 6 1 | 5 7 |
| 引裂き強度 (kg/cm ²) | 4 9 | 4 1 |